

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 H01M 4/62, 4/02, 10/40, 2/34	A1	(11) 国際公開番号 WO99/67835  (43) 国際公開日 1999年12月29日(29.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02853  (22) 国際出願日 1998年6月25日(25.06.98)  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 吉瀬万希子(KISE, Makiko)[JP/JP] 吉岡省二(YOSHIOKA, Syoji)[JP/JP] 荒金 淳(ARAGANE, Jun)[JP/JP] 漆畑広明(URUSHIBATA, Hiroaki)[JP/JP] 塩田 久(SHIOTA, Hisashi)[JP/JP] 西村 隆(NISHIMURA, Takashi)[JP/JP] 相原 茂(AIHARA, Shigeru)[JP/JP] 竹村大吾(TAKEMURA, Daigo)[JP/JP] 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 宮田金雄, 外(MIYATA, Kaneo et al.) 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: ELECTRODE, METHOD OF PRODUCING ELECTRODE, AND CELL COMPRISING THE ELECTRODE (54) 発明の名称 電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池  <div data-bbox="506 1289 1075 1701"> </div> (57) Abstract An electrode developed to solve the problem of conventional cells that when the temperature of a cell is so raised as to melt and fluidize the separator due to internal short circuit, a large short-circuit current flows in the portion where the separator is fluidized, so that the temperature of the cell is further raised due to heat buildup and a further increased short-circuit current flows. Specifically an electrode of which the resistance increases with temperature. More specifically an electron conductive material in an electron conductive material layer contains 55 to 70 parts by weight of an electrically conductive filler.		

(57)要約

従来の電池は内部短絡などで電池温度がセパレータが溶融、流動するような温度以上に上昇したとき、セパレータが流動した部分では正極と負極との間に大きな短絡電流が発生するため、発熱により電池の温度が更に上昇し、短絡電流が更に増大するといった問題がある。

この発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、温度の上昇に伴い抵抗が上昇する電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池を得ることを目的とするものである。

具体的には、電子導電性材料層の電子導電性材料に含まれる導電性充填材の割合を55重量部～70重量部としたものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CR	コスタ・リカ			NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池

## 技術分野

- 5      この発明は、電極、この電極の製造方法、およびこの電極を用いた電池に関するものであり、詳しくは温度の上昇に伴い、抵抗が変化する電極、この電極の製造方法および、この電極を用いた電池に関するものである。

## 10    背景技術

- 近年、電子機器の発達にともない電源として使用されている電池の高容量化および高出力密度化が進みつつある。これらの要求を満たす電池として、リチウムイオン二次電池が注目されている。このリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いという利点の反面、非水電解液を使用することなどから安全性に対する十分な対応策が必要とされる。

従来、安全に対する対応策として、安全弁により内部圧力の上昇を逃がす、あるいは外部短絡による発熱に応じて抵抗が上昇して電流を遮断する P T C 素子を電池に組み込むなどが提案されていた。

- 例えば、特開平 4 - 3 2 8 2 7 8 号公報に開示されているように、円筒型電池の正極キャップ部分に安全弁と P T C 素子を装着する方法が知られている。しかし、安全弁が動作すると、大気中の水分が電池内部に侵入し、リチウムが負極に存在すると発熱反応が起こる恐れがある。

- 一方、P T C 素子は外部短絡回路を遮断し、動作による弊害もない。この P T C 素子は例えば、外部短絡によって電池が 9 0 (度) 以上の温度になると動作するように設計することによって、電池異常時にまず最初に動作する安全部品とすることができる。

従来のリチウム二次電池は上述のような構成を有しているため、以下に示すような問題を有している。

従来のリチウム二次電池はリチウム二次電池内部に短絡が発生し温度が上昇したとき、この短絡電流の増加を抑制できないことである。

- 5      リチウム二次電池内部における短絡が発生し温度が上昇した時に、正極と負極の間に配置した、ポリエチレンやポリプロピレン製のセパレータが軟化または溶融することにより、セパレータの孔部が閉塞され、これによってセパレータに含有された非水電解液を押し出したり、封じ込めたりしてセパレータ部分のイオン電導性が低下し、短絡電流が減衰する機能がセパレータに期待されている。
- 10

しかし、発熱部分から離れたところのセパレータは必ずしも溶融するとは限らない。また、さらに温度が上昇した場合にはセパレータが溶融、流動することにより、正負極を電氣的に絶縁する機能が失われ、短絡につながることも考えられる。

- 15      また、特にリチウムイオン二次電池の場合、負極は集電体となる銅箔などの基材上に黒鉛などの負極活物質と、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）などのバインダーと、溶剤とを含むスラリーを塗布し、乾燥して薄膜を形成している。正極も同様に集電体となるアルミ箔などの基材上に薄膜として形成される。

- 20      ただし、正極は $\text{LiCoO}_2$ などの正極活物質とバインダーと導電助剤とを含むものである。

導電助剤とは正極活物質の電子導電性が悪いとき、正極の電子導電性をより高くするためのものである。導電助剤は例えばカーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、黒鉛（例えばKS-6）などである。

- 25      このような電池は内部短絡などで電池温度がセパレータが溶融、流動するような温度以上に上昇したとき、セパレータが流動した部分では正

極と負極との間に大きな短絡電流が発生するため、発熱により電池の温度が更に上昇し、短絡電流が更に増大するといった問題がある。

この発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、温度の上昇に伴い抵抗が上昇する電極、この電極の製造方法、この電極を用いた電池を得ることを目的とするものである。

#### 発明の開示

この発明に係る第1の電極は、導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を有する電子導電性材料層と、上記電子導電性材料層の上に形成した活物質層とを備え、上記電子導電性材料は温度の上昇とともにその抵抗が上昇する電極において、上記電子導電性材料に含まれる上記導電性充填材の割合を55重量部～70重量部としたことを特徴とするものである。

これによれば、上記電子導電性材料に含まれる上記導電性充填材の割合を55重量部～70重量部としたので、電極の抵抗の変化率を高くすることができ、この電極を用いて電池を構成すると、放電容量を高くし、かつ短絡電流を低くすることができる。

この発明に係る第2の電極は、樹脂は90（度）～160（度）の範囲内で融点を有するものを用いたことを特徴とするものである。

これによれば、樹脂は90（度）～160（度）の範囲内で融点を有するものを用いたので、電極は90（度）～160（度）の範囲のある温度付近で抵抗が増大する。

この発明に係る第3の電極は、電子導電性材料の粒径を0.05（ $\mu\text{m}$ ）～100（ $\mu\text{m}$ ）としたことを特徴とするものである。

これによれば、電子導電性材料の粒径を0.05（ $\mu\text{m}$ ）～100（ $\mu\text{m}$ ）としたので、所定の温度付近で抵抗が増大し、かつこの電極を電池

に適用したときの放電容量を大きくすることができる。

この発明に係る第４の電極は導電性充填材をカーボン材料または導電性非酸化物としたことを特徴とするものである。

これによれば、導電性充填材をカーボン材料または導電性非酸化物としたので、電極の導電性を高めることができる。

この発明に係る第５の電極は、樹脂を結晶性樹脂としたことを特徴とするものである。

これによれば、樹脂を結晶性樹脂としたので、所定の温度付近での抵抗の変化率を更に大きくすることができる。

10 この発明に係る第１の電池は、正極と、負極と、上記正極および上記負極の間に電解液を備え、上記正極または上記負極に第１の電極から第５の電極のいずれかの電極を用いたことを特徴とするものである。

これによれば、上記正極または上記負極に第１の電極から第５の電極のいずれかの電極を用いたので、電池の内部の温度が所定の温度以上に上がったとき電極の抵抗が大きくなり、短絡電流を減少させるので電池の安全性が向上する。

この発明に係る第１の電極の製造方法は、

(a) 導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程

20 (b) 上記粉砕した電子導電性材料を分散させることによりペーストを製造する工程

(c) 上記ペーストを乾燥させることにより電子導電性材料層を形成する工程

(d) 活物質を分散させることにより、活物質ペーストを製造する工程

25 (d) 上記活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に塗布した後、

所定の温度、所定の圧力でプレスする工程

なる工程を有することを特徴とする。

これによれば (a) ~ (d) の工程を有するので、電子導電性材料層と活物質層との密着性が高くなるため、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が低くすることができ、製造される電極の抵抗を低くすることができる。

この発明に係る第2の電極の製造方法は、

- (a) 導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程
- 10 (b) 上記粉砕した電子導電性材料を分散させることによりペーストを製造する工程
- (c) 上記ペーストを乾燥させた後、第1の温度、第1の圧力でプレスすることにより電子導電性材料層を形成する工程
- (d) 活物質を分散させることにより、活物質ペーストを製造する工程
- 15 程
- (e) 上記活物質ペーストを乾燥させる工程
- (f) 上記乾燥させた活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に重ね合せた後、第2の温度、第2の圧力でプレスすることにより、電子導電性材料層の上に活物質層を形成する工程
- 20 なる工程を有することを特徴とする。
- これによれば (a) ~ (f) の工程を有するので、電子導電性材料層と活物質層との密着性が高くなるため、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が低くすることができ、製造される電極の抵抗を低くすることができる。
- 25 この発明に係る第3の電極の製造方法は、所定の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする。

- これによれば、所定の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたので、電子導電性材料層と活物質層との密着性が更に高くなり、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が更に低くすることができるとともに、電子導電性材料層の電子導電性材料同士の間が良くなり、
- 5 電子導電性材料層の抵抗を低くすることができるため、製造される電極の抵抗を更に低くすることができる。

この発明に係る第4の電極の製造方法は、第1の温度または第2の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする。

- これによれば、第1の温度または第2の温度を樹脂の融点または融点
- 10 付近の温度としたので、電子導電性材料層と活物質層との密着性が更に高くなり、電子導電性材料層と活物質層との間の接触抵抗が更に低くすることができるとともに、電子導電性材料層の電子導電性材料同士の間が更に良くなり、電子導電性材料層の抵抗を更に低くすることができるため、製造される電極の抵抗を更に低くすることができる。

15

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は電池の構成を説明するための図、第2図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第3図は電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表
- 20 図、第4図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第5図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第6図は電極の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図、第7図は電子導電性材料中のカーボン
- 25 ブラックの含有量に対する電池の放電容量および短絡電流値の関係を示すグラフ図、第8図は円筒型のリチウムイオン二次電池の構造を示す断



面模式図、第 9 図は第 8 図の部分拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

第 1 図は本発明の電池を説明するための図であり、詳しくは電池の縦  
5 断面図である。

図において、1 は正極、2 は負極、3 は正極 1 と負極 2 との間に設けられたセパレータである。

正極 1 は正極集電体 4 と正極活物質層 6 と電子導電性材料層に対応する P T C 層 8 とを有する。

10 負極 2 は負極集電体 5 と負極活物質層 7 とを有する。

正極 1 は正極集電体 4 となる金属膜（例えばアルミニウムなどの金属膜）の表面に P T C ( P o s i t i v e T e m p e r a t u r e C o e f f i c i e n t ) 層 8 を形成し、更に P T C 層 8 の表面に正極活物質層 6 を形成したものである。

15 負極 2 は負極集電体 5 となる金属膜（例えば銅などの金属膜）の表面にカーボン粒子などの負極活物質をバインダで成形した負極活物質層 7 を形成したものである。

セパレータ 3 は例えばリチウムイオンを含有する電解液を保持したものである。

20 正極活物質層 6 は正極活物質、導電助剤をバインダで成形した層である。

正極活物質とは、例えばコバルト系酸化物、マンガン系酸化物、鉄系酸化物等である。

コバルト系酸化物とは、例えば  $\text{LiCoO}_2$  結晶、または  $\text{LiCoO}_2$   
25 結晶において、一部の Co 原子が遷移金属原子（例えば Ni 原子、Mn 原子など）に置き換えられたものである。

P T C 層 8 は導電性充填材と樹脂とを有する電子導電性材料を含む層である。

電子導電性材料は温度の上昇とともにその抵抗が上昇する特性を有するものであり、例えば温度が 9 0 (度) ~ 1 6 0 (度) 範囲内の所定の  
5 温度に付近で、その抵抗値の変化率が急激に大きくなり、これによりその抵抗が急激に上昇する P T C 特性を有するものである。

電子導電性材料の形状としては特に限定はしないが、球形状、楕円状、ファイバー状、鱗片状があげられる。また、これらの形状の電子導電性材料が加熱によって軟化もしくは融解した後固化した形状でもよい。

10 電子導電性材料に含まれる導電性充填材の割合は、5 5 重量部 ~ 7 0 重量部とするのが望ましい。

導電性充填材とは、例えばカーボン材料、導電性非酸化物といったものである。

カーボン材料とは、例えばカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー等である。  
15

カーボンブラックとは、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等である。

導電性非酸化物とは、例えば金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素化物、金属ホウ化物といったものである。  
20

金属炭化物とは例えば、 $TiC$ 、 $ZrC$ 、 $VC$ 、 $NbC$ 、 $TaC$ 、 $Mo_2C$ 、 $WC$ 、 $B_4C$ 、 $Cr_3C_2$  等である。

金属窒化物とは、例えば  $TiN$ 、 $ZrN$ 、 $VN$ 、 $NbN$ 、 $TaN$ 、 $Cr_2N$  等である。

25 金属ホウ化物とは、例えば  $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $NbB_2$ 、 $TaB_2$ 、 $CrB$ 、 $MoB$ 、 $WB$  等である。

また、樹脂とは、例えば高密度ポリエチレン（融点：130（度）～140（度））、低密度ポリエチレン（融点：110（度）～112（度））、ポリウレタンエラストマー（融点：140（度）～160（度））、ポリ塩化ビニル（融点：約145（度））等の重合体であり、これらはその融点が90（度）～160（度）の範囲にある。

PTC層8に含まれる電子導電性材料において、PTCの機能が発現する温度は電子導電性材料9に含まれる樹脂の融点に依存するため、樹脂の材質または種類を変えることにより、PTCの機能が発現する温度を90（度）～160（度）の間の温度に調節することが可能である。

また所定の温度（つまりPTCの機能が発現する温度）付近での正極1（特にPTC層8）の抵抗変化率は50～10000となるのが望ましい。

電子導電性材料に含まれる樹脂を結晶性樹脂とすれば、電子導電性材料9のPTCの機能が発現する温度付近での抵抗変化率を更に大きくすることができる。

このPTC特性は、2回以上複数回発現できるような可逆性のあるものでもよいし、一度PTCの機能が発現した後に温度を下げたときに、もとの抵抗値にもどらないような可逆性がないものでも良い。

このPTCの機能が発現する温度が90（度）以下であることは安全性の確保という観点からは好ましいが、電池が通常使用される温度範囲において電極の抵抗値が上昇することになるので、負荷率特性などにおいて電池の性能低下が起こる。

また、このPTCの機能が発現する温度が160（度）を越す場合には、電池の内部温度がこの温度まで上昇することになり、安全面の観点から好ましくない。

従って、電子導電性材料において、P T Cの機能が発現する温度は90（度）から160（度）の範囲にあるように設計することが望ましい。

P T Cの機能が発現する温度は電子導電性材料に含まれる樹脂の融点に依存するため、樹脂はその融点が90（度）から160（度）の範囲  
5 にあるものを選択している。

この電子導電性材料は、その中に含まれる樹脂が軟化、溶融し、体積膨張することにより、電子導電性材料自身の抵抗値が上昇するため、P T Cの機能が発現する。

また、電子導電性材料において、正常時（つまり、P T Cの機能が発  
10 現する温度よりも低い温度）における正極1の抵抗の大きさは、正極1に対する電子導電性材料9の割合（またはP T C層8の厚さ）を変えることにより調節することができる。

P T C層8の厚さを1（ $\mu\text{m}$ ）～200（ $\mu\text{m}$ ）とすれば正常時の電極の抵抗の値が低く、かつ異常時（P T Cの機能が発現する温度よりも  
15 高い温度）の電極の抵抗を大きくすることができる。

更にP T C層8の厚さを5（ $\mu\text{m}$ ）～100（ $\mu\text{m}$ ）とすれば、より望ましいものにすることができる。

また、電子導電性材料の粒径は0.05（ $\mu\text{m}$ ）～100（ $\mu\text{m}$ ）とするのが望ましい。

20 本発明の電池の正極1は、P T C層8に含まれる電子導電性材料自身がP T C特性を有するので、正極1の温度がP T Cの機能が発現する温度よりも高くなると、P T C層8の抵抗値が増大する。

従って、このようなP T C特性を有する電極（ここでは電池の正極1に適用）を電池に適用したとき、電池の外部または内部における短絡により電流が増大し、電池もしくは電極の温度がP T C特性が発現する温  
25 度（ここでは樹脂の融点付近の温度）以上に上昇するような異常時にお

いて、電極（特に P T C 層 8）自体の抵抗値が高くなるので、電池内部に流れる電流が減少する。

従って、この電極を用いて電池を構成したとき、電池の安全性は飛躍的に向上し、厳しい条件下での短絡、逆充電あるいは過充電等といった  
5 場合においても電池の安全性が保たれるという効果を奏する。

ここでは、正極 1 に P T C 層 8 を設けたものを例に説明したが、これに限定されるものではなく、負極 2 に P T C 層を設けても上述した効果と同様の効果を奏する。

次に、図に示した正極、負極、電池の製造方法について述べる。

10

（正極の製造方法）

室温における体積固有抵抗が十分低く、90（度）～160（度）の間の所定の温度よりも大きい温度での体積固有抵抗が大きな電子導電性材料（例えば導電性充填材と樹脂とを所定の割合で含むペレット）を細  
15 かく粉砕し、電子導電性材料の微粒子を得る。

電子導電性材料を粉砕する方法として、圧縮した空気または圧縮した窒素またはアルゴン等の不活性ガスを使用して粉砕する方法がある。

この方法を具体的に実現する手段として、上述したものにより超音速の気流を発生させ、この気流中において、電子導電性材料の粉体を互いに衝突させるか、もしくはこの気流中にある粉体を壁面（図示せず）に  
20 に衝突させることにより、電子導電性材料を粉砕し、粒径の小さい電子導電性材料の微粒子を得ることができる（これにより電子導電性材料の微粒子を得る方式をジェットミル方式と称す）。

特に、得られる電子導電性材料の粒径を小さくするには、ジェットミル方式により電子導電性材料を粉砕するのが望ましい。  
25

また、電子導電性材料を粉砕する他の方法として、電子導電性材料を

剪断し、電子導電性材料を磨砕し、かつ電子導電性材料に衝撃を与えるといった複合作用によって粉砕する方法がある。

この方法を具体的に実現する手段として、例えば、高速回転するローター（図示せず）とステーター（図示せず）との凹凸の刃により、電子導電性材料を粉砕することにより、電子導電性材料の微粒子を得ることができる（これにより電子導電性材料の微粒子を得る方式を複合粉砕方式と称する）。

また、電子導電性材料を粉砕する他の方法として、電子導電性材料をボールミルに入れて回転して電子導電性材料を剪断することにより、粉砕する方法がある（これにより電子導電性材料の微粒子を得る方式をボールミル方式と称す）。

特に、複合粉砕方式またはボールミル方式により電子導電性材料を粉砕した後、ジェットミル方式により粉砕すれば、得られる電子導電性材料の微粒子の粒径、および粒径のばらつきを小さくすることができる。

更に、電子導電性材料を冷却しながら粉砕すれば、得られる電子導電性材料の粒径を小さくすることができる。

次に、この電子導電性材料の微粒子、第1のバインダー（例えば、P V D F）を第1の分散媒（例えばN-メチルピロリドン（以下、NMPと略す））に分散させることにより調整したペーストを正極集電体4となる集電体基材（例えば所定の厚さを有する金属膜）上に塗布した後、所定の温度で乾燥させることによりP T C層8を得た。

次に、正極活物質、導電助剤、第2のバインダー（例えば、P V D F）を第2の分散媒（例えばNMP）に分散させることにより調整した正極活物質ペーストをP T C層8の上に塗布した後、所定の温度で乾燥させた。

次に、P T C層8の上に塗布した正極活物質ペーストを所定の温度、

所定の圧力でプレスすることにより、正極集電体 4 の上に所望の厚さを有する PTC 層 8、所望の厚さを有する正極活物質層を有する正極 1 を得た。

この方法では、正極活物質ペーストを所定の温度、所定の圧力でプレスすることにより、PTC 層 8 と正極集電体 4 との密着性、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との密着性が良くなるので、PTC 層 8 と正極集電体 4 との間の接触抵抗、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との間の接触抵抗が低くなる。

更に、PTC 層 8 の電子導電性材料同士のつながり、正極活物質層 6 の導電助剤同士のつながりが良くなるので PTC 層 8、正極活物質層 6 のそれぞれに集電ネットワークが多く形成される。

これにより、正常時の電極（ここでは正極 1）自体の抵抗が低くなる。

このとき、プレスするときの温度を PTC 層 8 の電子導電性材料に含まれる樹脂の融点またはその付近の温度とすれば、PTC 層 8 と正極集電体 4 との密着性、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との密着性が更に良くなるので、PTC 層 8 と正極集電体 4 との間の接触抵抗、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との間の接触抵抗が更に低くなる。

更に、PTC 層 8 の電子導電性材料のつながりが更に良くなるため、PTC 層 8 に集電ネットワークが更に多く形成される。

これにより、正常時の電極の抵抗を更に低くすることができる。

次に、負極 2 の製造方法について説明する。

（負極の製造方法）

メソフェーズカーボンマイクロビーズ（以下、MCMBと略す）、PVDFをNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、負極集電体となる集電体基材（例えば所定の厚さを有する金属膜）上に塗布し、乾

燥させた後、所定の温度、所定の圧力でプレスし、負極活物質層 7 を形成した負極 2 を得ることができる。

次に電池の製造方法について説明する。

5 (電池の製造方法)

上述の方法により得られた正極 1 と負極 2 との間にセパレータ（例えば多孔性のポリプロピレンシート）を挟み両極を貼りあわせた後、電解液を注液し、正極 1、負極 2 を有する一対の電池を得た。

10 上述の方法により得られる電池は、正極が温度の上昇に伴い抵抗が上昇する特性を有するものであるため、電池の外部または内部で短絡事故が発生し、電池の温度が上昇しても、短絡電流を減少させるため、電池自身の安全性が向上する。

実施例 1 .

15 (正極の製造方法)

室温における体積固有抵抗が 0.2 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )、135 (度)における体積固有抵抗が 20 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) となる特性を有する導電性ポリマーである電子導電性材料（カーボンブラックとポリエチレンを 60 : 40 重量部の割合で含むペレット）をジェットミル方式により粉碎し、平均  
20 粒径が 9.1 ( $\mu \text{m}$ ) の電子導電性材料の微粒子を得た。

ジェットミル方式により粉碎するとき、ジェットミル装置（日本ニューマチック工業社製）を用いて粉碎した。

次にこの電子導電性材料を 90 重量部、バインダーとして P V D F を 10 重量部を分散媒である N M P に分散させることにより調整したペーストを正極集電体 4 となる厚さ 20 ( $\mu \text{m}$ ) のアルミニウム箔上にドクターブレード法にて塗布した後、80 (度) で乾燥させることにより、



P T C層 8 を形成した。

次に正極活物質（例えば  $\text{LiCoO}_2$ ）91重量部、導電助剤として K S - 6（ロンザ社製）6重量部、P V D F 3重量部を N M P に分散させることにより調整した正極活物質ペーストを、P T C層 8 の上にドクターブレード法にて塗布した後、80（度）で乾燥した。

その後、室温でかつ、2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスすることにより、正極集電体 4 の上に厚さが約 50（ $\mu\text{m}$ ）の P T C層 8、P T C層 8 の上に厚さが約 100（ $\mu\text{m}$ ）の正極活物質層 6 を有する正極 1 を得た。

10

（負極の製造方法）

メソフェーズカーボンマイクロビーズ（以下、M C M B と略す）90重量部、P V D F 10重量部を N M P に分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ約 18（ $\mu\text{m}$ ）の銅箔からなる負極集電体 5 上に、ドクターブレード法にて塗布し、80（度）で乾燥させた後、室温でかつ 2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスして負極活物質層 7 を形成した負極 2 を得た。

15

実施例 1 の電極、電極を用いた電池の性能を確認するために以下に示すような試験を行った。

20

（電極の抵抗測定）

電極の両面にアルミニウム箔を融着し、一方のアルミニウム箔の片面にプラス側の電圧・電流端子を、もう一方のアルミニウム箔にマイナス側を接続した。端子にはヒーターが接しており、5.0（度/分）の昇温速度で電極を昇温しながら、定電流を流した素子の電圧降下を測定することにより抵抗値を求めた。

25

(容量試験)

作製した電極の正極、負極ともに14 (mm) × 14 (mm) の大きさに切断し、セパレータ3として用いる多孔性のポリプロピレンシート  
5 (ヘキスト製商品名セルガード#2400) を、正極と負極の間にはさみ両極を貼りあわせたものを素電池とした。

この素電池の正極、負極の集電端子をそれぞれスポット溶接にて取り付け、これをアルミラミネートシートより作製した袋に入れて、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (モル比で1:1)  
10 に6フッ化リン酸リチウムを1.0 (mol/dm<sup>3</sup>) の濃度で溶解した電解液を注液した後、熱融着で封口し電池とした。

この電池の室温での充放電試験を実施し、2C (C:時間率) における放電容量を測定した。

15 (短絡試験)

上述の方法により得られた正極1、負極2のそれぞれを38 (mm) × 65 (mm) の大きさに切断し、セパレータ3として用いるポリプロピレンシート (ヘキスト社製セルガード#2400) を、正極1と負極2との間に置き、両側から厚さ約1 (mm) のテフロン板ではさんでテープでとめ、正極集電体4、負極集電体5のそれぞれの端部に超音波溶接によって集電タブを接続して素電池を得た。  
20

これをアルミラミネートシートより作製した袋に入れて、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (モル比で1:1) に6フッ化リン酸リチウムを1.0 (mol/dm<sup>3</sup>) の濃度で溶解した電  
25 解液を注液した後、熱融着で封口し電池とした。

この電池を、80 (mA) で4.2 (V) になるまで室温で充電した。

充電終了後、この電池をオープン内で昇温していき、145（度）において短絡させた時の電流値を測定した。

第2図は、実施例1の電極（ここでは正極1）について、体積固有抵抗、抵抗変化率および短絡試験を行ったときの短絡電流値を示す表図である。

ここで、抵抗変化率とは、PTCの機能が発現し、抵抗が増大した後の電極の抵抗をPTCの機能が発現する前の電極の抵抗で除した値としたものである。

図において、比較例1の正極の製造方法は、 $\text{LiCoO}_2$ からなる活物質91重量部、導電助剤（例えば、KS-6（ロンザ製））6重量部、PVDF3重量部をNMPに分散させることにより調整した正極活物質ペーストを、正極集電体5となる厚さ20（ $\mu\text{m}$ ）のアルミニウム箔上にドクターブレード法にて塗布した後、80（度）で乾燥させ、更に室温で2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスすることにより、厚さ約100（ $\mu\text{m}$ ）の正極活物質層を形成したものである。

また比較例1の負極の製造方法は実施例1に同じである。

また、図において比較例2の正極の製造方法は、実施例1の正極の製造方法において、乾燥させた正極活物質ペーストを室温で、プレスする工程を行わずに正極1を得たものである。

また、比較例2の負極の製造方法は実施例1に同じである。

図に示すように、実施例1と比較例1とを比較すると、実施例1の電極（ここでは正極1）は正極集電体4と正極活物質層6との間にPTC層8を有するので、PTCの機能が発現した後の電極の抵抗が発現する

前の抵抗の約 100 倍になっているのが分かる。

一方、比較例 1 では樹脂を含む電子導電性材料を有する PCT 層がないため、抵抗変化率が大きくならないのが分かる。

また、実施例 1 と比較例 2 とを比較すると、比較例 2 は正極を製造する  
5 とき、乾燥させた正極活物質ペーストをプレスをしていないので、正極集電体 4 と PTC 層 8 との密着性、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との密着性が悪くなり、体積固有抵抗が高く、また抵抗変化率も低いのが分かる。

従って、比較例 2 の電極を用いて電池を構成すると短絡時の短絡電流  
10 値が大きくなるのが分かる。

これに対し、実施例 1 の電極は、乾燥させた正極活物質ペーストをプレスしたので、正極集電体 4 と PTC 層 8 との密着性、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との密着性、PTC 層 8 の電子導電性材料同士のつながり、正極活物質層 6 の導電助剤同士のつながりが良くなり、体積固有抵抗が  
15 低く、また抵抗変化率も高いのが分かる。

従って、実施例 1 の電極を用いて電池を構成すると、所定の温度よりも大きくなると PTC の機能が発現するので、短絡時の短絡電流が減少し、安全性の高い電池を得ることができる。

第 3 図は短絡試験を行ったときの短絡電流の値を示す表図である。

20 図において、比較例 3 の正極の製造方法は実施例 1 の正極の製造方法において、PTC 層 8 に含まれる電子導電性材料として、カーボンブラックとポリプロピレン樹脂（融点：168℃）との含むものを用いたこと以外は同様の方法により正極を得たものである。

図に示されるように実施例 1 の電極を用いて構成した電池は 145  
25 （度）で PTC の機能が発現し、短絡電流値が減少した。これに対し、比較例 3 の電極を用いて構成した電池は 145（度）では、まだポリプ

ロピレンの融点に達していないのでPTCの機能が発現しないため、短絡電流値が高い。

これにより、実施例1の電極を用いて電池を構成すると90（度）～160（度）の間でPTCの機能が発現するので、短絡時の短絡電流が  
5 減少し、安全性の高い電池を得ることができる。

#### 実施例2.

##### （正極の製造方法）

室温における体積固有抵抗が0.2（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）、135（度）における体積固有抵抗が20（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）となる特性を有する導電性ポリマー  
10 である電子導電性材料（カーボンブラックとポリエチレンを60：40重量部の割合で含むペレット）をジェットミル方式により粉碎し、平均粒径が9.1（ $\mu\text{m}$ ）の電子導電性材料の微粒子を得た。

この電子導電性材料を90重量部、バインダーとしてPVDFを10  
15 重量部をNMPに分散させることにより調整したペーストを正極集電体4となる厚さ約20（ $\mu\text{m}$ ）のアルミニウム箔上にドクターブレード法にて塗布し、80（度）で乾燥させた後、室温で、2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスし、正極集電体4の上にPTC層8を形成した。

次にマイラーシート上に、 $\text{LiCoO}_2$ からなる正極活物質91重量  
20 部、導電助剤（例えば、KS-6（ロンザ社製））6重量部、PVDF3重量部をNMPに分散させることにより調整した正極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて塗布して80（度）で乾燥させた後、PTC層8の上に重ね合せ、室温で、2.0（ $\text{ton}/\text{cm}^2$ ）の圧力でプレスした後、マイラーシートを正極活物質層からはがして、PTC層8  
25 の上に正極活物質層6を形成した正極1を得た。

また、負極の製造方法は実施例1に同じである。

第4図は電極（ここでは正極1）の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図である。

- 図に示すように実施例2の電極（ここでは正極1）の体積固有抵抗、
- 5 抵抗変化率は実施例1のそれと同程度であり、かつ実施例2の電極を用いて電池を構成したときの電池の特性は実施例1のそれと同程度であるのが分かる。

従って、実施例1の効果と同程度の効果を得ることができる。

- 更に実施例2の電極（ここでは正極1）はペーストをプレスする工程、
- 10 正極活物質ペーストをプレスする工程を有しているため、形成されるPTC層8、正極活物質層6の厚さを独立に調節することができる。さらにPTC層8と正極集電体4との密着性、PTC層8と正極活物質層6との密着性を独立して調節することができる。

- また、プレスする工程における温度を電子導電性材料に含まれる樹脂
- 15 の融点または融点付近の温度とすれば、PTC層8と正極集電体4との密着性、PTC層8と正極活物質層6との密着性が更に高くなりこれらの間の接触抵抗が低くなるとともに、PTC層8中の電子導電性材料同士のつながりが更に良くなり、PTC層8に集電ネットワークが更に多く形成されるため、正常時のPTC層8の抵抗を更に低くすることができ、
- 20 き、正常時の電極の抵抗を更に低くすることができる。

### 実施例3.

#### （正極の製造方法）

- 実施例1の正極の製造方法において、正極集電体4となるアルミニウム箔上にPTC層を形成し、その上に正極活物質ペーストをドクターブレード法にて塗布し、80（度）で乾燥させた後、135（度）で、2.
- 25

0 (ton/cm<sup>2</sup>) の圧力でプレスして、正極集電体 4 の上に厚さ約 50 (μm) の PTC 層 8、PTC 層 8 の上に厚さ約 100 (μm) の正極活物質層 6 を有する正極 1 を得た。

また負極の製造方法は実施例 1 に同じである。

5

第 5 図は電極（ここでは正極 1）の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図である。

図に示すように、実施例 3 の電極（ここでは正極 1）の体積固有抵抗は実施例 1 のそれに比べ低くなっているのが分かる。

10 これは正極を製造するときにおいて、乾燥させた正極活物質ペーストをプレスするときの温度が、PTC 層 8 の電子導電性材料に含まれる樹脂（ここではポリエチレン（融点：130（度）～140（度）））の融点付近の温度としたからである。

これにより、PTC 層 8 と正極集電体 4 との密着性、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との密着性が更に良くなるので、PTC 層 8 と正極集電体 4 との間の接触抵抗、PTC 層 8 と正極活物質層 6 との間の接触抵抗が更に低くなる。

更に、PTC 層 8 の電子導電性材料のつながりが更に良くなり、PTC 層 8 に集電ネットワークが更に多く形成されるため、正常時の PTC 層 8 の抵抗が更に低くなる。

20 これにより、正常時の電極の抵抗を更に低くすることができる。

実施例 4 .

（正極の製造方法）

25 正極活物質（例えば LiCoO<sub>2</sub>）91 重量部、導電助剤（例えば人造黒鉛 KS-6（ロンザ社製））6 重量部、PVD F 3 重量部を NMP

に分散させることにより調整した正極活物質ペーストを正極集電体 4 と  
なる厚さ 20 ( $\mu\text{m}$ ) のアルミニウム箔上にドクターブレード法により  
塗布し、80 (度) で乾燥させた後、室温で 2.0 ( $\text{ton}/\text{cm}^2$ )  
の圧力でプレスすることにより、正極集電体 4 の上に正極活物質層 6 を  
5 形成した正極 1 を得た。

(負極の製造方法)

室温における体積固有抵抗が 0.2 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )、135 (度) にお  
ける体積固有抵抗が 20 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) となる特性を有する導電性ポリマ  
10 ーである電子導電性材料 (カーボンブラックとポリエチレンを 60 : 4  
0 重量部の割合で混練したもの) をジェットミル方式により粉碎し、平  
均粒径が 9.1 ( $\mu\text{m}$ ) の電子導電性材料の微粒子を得た。

次に、この電子導電性材料を 90 重量部、バインダーとして PVDF を  
10 重量部を NMP と略すに分散させることにより調整したペーストを  
15 負極集電体 5 となる厚さ約 18  $\mu\text{m}$  の銅箔上にドクターブレード法に  
て塗布し、80 (度) で乾燥させることにより、負極集電体 5 の上に P  
TC 層を形成した。

次に、MCMB 90 重量部、PVDF 10 重量部を NMP に分散させ  
ることにより得られる負極活物質ペーストを、PTC 層の上に、ドク  
20 ーブレード法にて塗布し、80 (度) で乾燥後、室温で 2.0 ( $\text{ton}$   
 $/\text{cm}^2$ ) の圧力でプレスすることにより、負極集電体 5 の上に PTC  
層を形成し、PTC 層の上に負極活物質層 7 を形成した負極 2 を得た。

第 6 図は電極 (ここでは負極 2) の体積固有抵抗、抵抗変化率、電極  
25 を用いて電池を構成したときの短絡電流値を示す表図である。

図に示すように、負極集電体 5 と負極活物質層 7 との間に PTC 層を



設け、電極を構成しても、実施例 1 と同程度の効果を得ることができるのが分かる。

#### 実施例 5 .

- 5      第 7 図は、電子導電性材料中のカーボンブラックの含有量に対する電池の放電容量の関係（図中（a））および電子導電性材料中のカーボンブラックの含有量に対する短絡電流値の関係（図中（b））を示すグラフ図である。

図に示すようにカーボンブラックの含有量が 55 重量部より少なくなると、電極（特に P C T 層 8）の抵抗が高くなり、電池の放電容量が低くなるのが分かる。

一方、カーボンブラックの含有量が 70 重量部より多くなると、電極（特に P T C 層 8）の抵抗変化率が少なくなり、短絡電流値が高くなってしまふのが分かる。

- 15      従って電子導電性材料中のカーボンブラックの含有量は 55 重量部以上 70 重量部以下とすることにより、電極の抵抗変化率を大きくすることができ、所定の温度よりも小さいときの電極の抵抗を低くかつ、所定の温度よりも大きいときの電極の抵抗を高くすることができる。

従って、この電極を用いて電池を構成すれば、正常時の放電容量を高くし、かつ異常時の短絡電流を減少させることができる。

20

#### 実施例 6 .

- 第 8 図は、上述の実施例に示した電極、電池をリチウムイオン二次電池に適用したものの一例を示す図であり、具体的には円筒型のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面模式図である。

25

第 9 図は第 8 図の（a）の部分の拡大図である。

図において、200は負極端子を兼ねるステンレス製の外装缶、100はこの外装缶200内部に収納された電池体であり、電池体100は正極1、セパレータ3および負極2を渦巻状に巻いた構造になっている。

- 5 正極1は正極集電体4と正極活物質層6と第1の電子導電性材料層であるPTC層8とを有する。

負極2は負極集電体5と負極活物質層7と第2の電子導電性材料層であるPTC層9とを有する。

- 10 正極集電体4と正極活物質層6との間にはPTC層8があり、負極集電体5と負極活物質層7との間にはPTC層9がある。

このようにすることにより、電池の外部または内部における短絡により電流が増大し、正極1または負極2の温度がある程度以上に上昇した場合においてPTC層8、PTC層9自体の抵抗値が高くなるので、電池体100内部に流れる電流が減少する。

- 15 従って、図に示した正極1または負極2を用いて電池を構成したとき、電池の安全性は飛躍的に向上し、厳しい条件下での短絡、逆充電あるいは過充電等の異常時においても電池の安全性が保たれるという効果を奏する。

- 20 この実施例では、正極集電体4と正極活物質層6との間にPTC層8を設け、負極集電体5と負極活物質層7との間にPTC層9を設けたものを例に述べたが、これに限定される必要はない。

正極集電体4と正極活物質層6との間だけにPTC層8を設けるかまたは、負極集電体5と負極活物質層7との間だけにPTC層9を設けたものであっても電池体100内部に流れる電流を抑制することができる。

- 25 また、PTC層8は正極集電体4の片面だけに設けても良い。

また、PTC層9は負極集電体5の片面だけに設けても良い。

また、上述した実施例に示した電極、電池は、有機電解液型、固体電解質型、ゲル電解質型のリチウムイオン二次電池のみならず、リチウム／二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いることが可能である。

- 5 更には、水溶液系一次電池、二次電池についても有効である。更には、電池形状によらず、積層型、及び巻き型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。

#### 産業上の利用可能性

- 10 この発明による電極、電池は、有機電解液型、固体電解質型、ゲル電解質型のリチウムイオン二次電池のみならず、リチウム／二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いることが可能である。

- 15 更には、水溶液系一次電池、二次電池についても有効である。更には、電池形状によらず、積層型、及び巻き型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を有する電子導電性材料層と、  
上記電子導電性材料層の上に形成した活物質層とを備え、
- 5 上記電子導電性材料は温度の上昇とともにその抵抗が上昇する電極において、  
上記電子導電性材料に含まれる上記導電性充填材の割合を55重量部～70重量部としたことを特徴とする電極。
2. 樹脂は90（度）～160（度）の範囲内で融点を有するものを用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
- 10 3. 電子導電性材料の粒径を0.05（ $\mu$ m）～100（ $\mu$ m）としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
4. 導電性充填材をカーボン材料または導電性非酸化物としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極。
- 15 5. 樹脂を結晶性樹脂としたことを特徴とする請求項1に記載の電極。
6. 正極と、  
負極と、  
上記正極および上記負極の間に電解液を備え、  
上記正極または上記負極に特許請求の範囲第1項から第5項のいずれ
- 20 かに記載の電極を用いたことを特徴とする電池。
7. 電極の製造方法であって、  
(a) 導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉碎する工程  
(b) 上記粉碎した電子導電性材料を分散させることによりペースト
- 25 を製造する工程  
(c) 上記ペーストを乾燥させることにより電子導電性材料層を形成

する工程

(d) 活物質を分散させることにより、活物質ペーストを製造する工程

(d) 上記活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に塗布した後、  
5 所定の温度、所定の圧力でプレスする工程

なる工程を有することを特徴とする電極の製造方法。

8. 電極の製造方法であって、

(a) 導電性充填材と樹脂とを含有する電子導電性材料を粉砕する工程

10 (b) 上記粉砕した電子導電性材料を分散させることによりペーストを製造する工程

(c) 上記ペーストを乾燥させた後、第1の温度、第1の圧力でプレスすることにより電子導電性材料層を形成する工程

(d) 活物質を分散させることにより、活物質ペーストを製造する工程  
15 程

(e) 上記活物質ペーストを乾燥させる工程

(f) 上記乾燥させた活物質ペーストを上記電子導電性材料層の上に重ね合せた後、第2の温度、第2の圧力でプレスすることにより、電子導電性材料層の上に活物質層を形成する工程

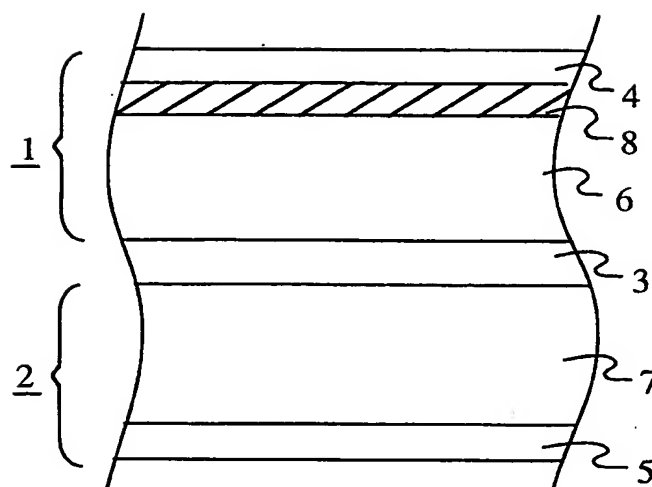
20 なる工程を有することを特徴とする電極の製造方法。

9. 所定の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の電極の製造方法。

10. 第1の温度または第2の温度を樹脂の融点または融点付近の温度としたことを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の電極の製造方法。

1 / 9

第1図



2/9

## 第2図

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例1	106	100	0.2
比較例1	60	0.9	13
比較例2	940	10	2.6

3 / 9

## 第3図

	短絡電流値(A)
実施例1	0.2
比較例3	10.3



4 / 9

## 第 4 図

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例2	114	105	0.3

5/9

## 第5図

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例3	91	97	0.2

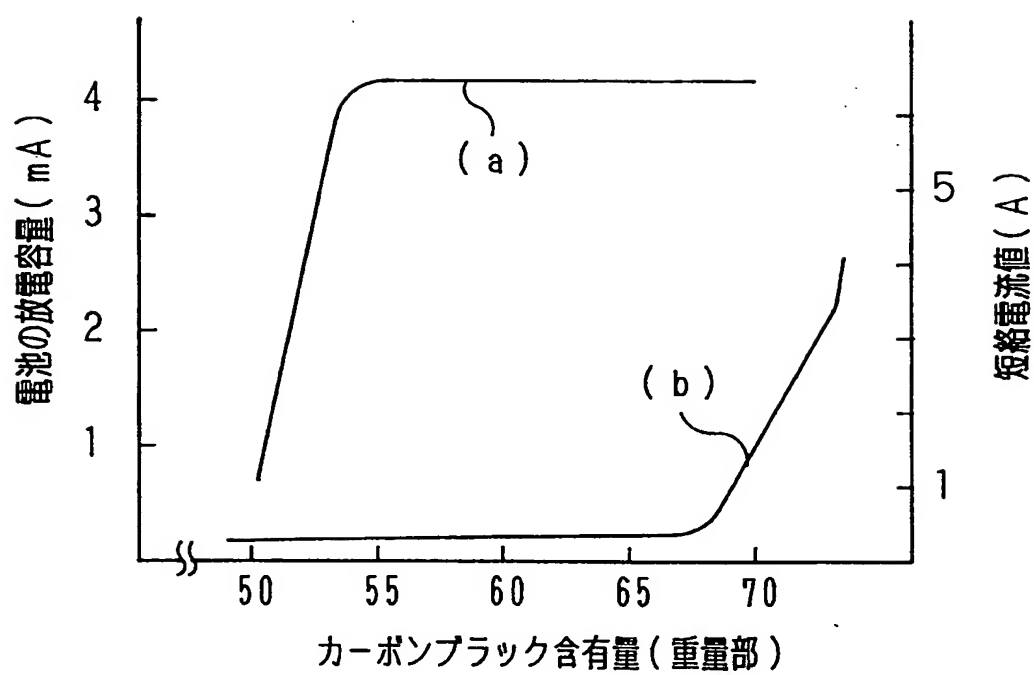
6/9

## 第6図

	電極の体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率	短絡電流値(A)
実施例4	61	103	0.2

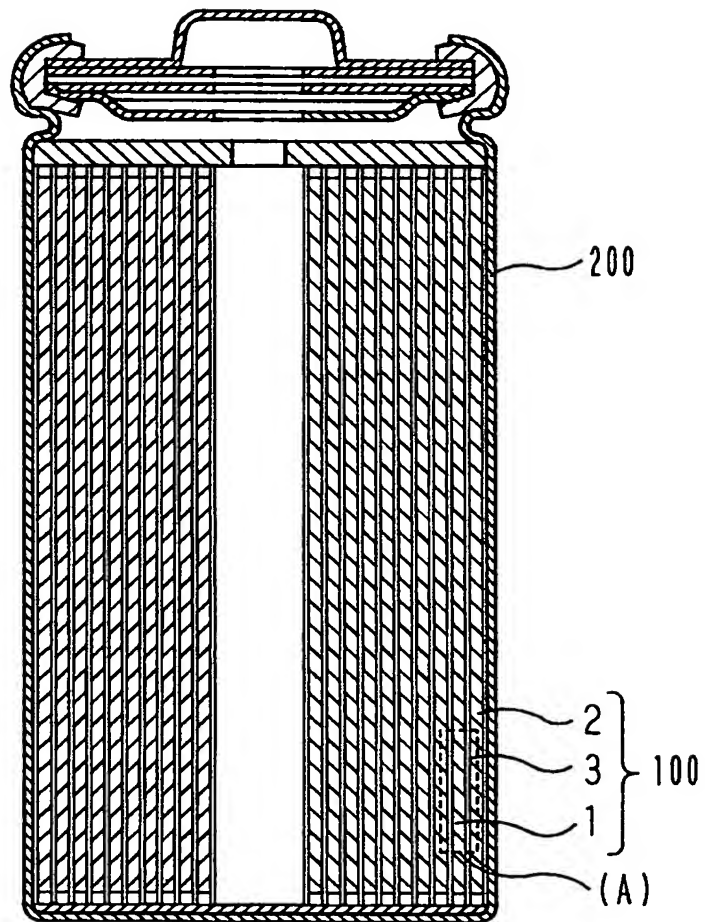
7/9

第 7 図



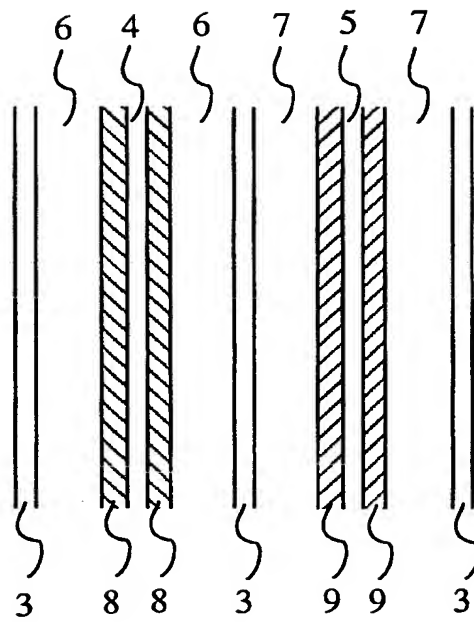
8/9

第 8 図



9 / 9

第9図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02853

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, H01M2/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, H01M2/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP, 10-241665, A (Mitsubishi Electric Corp.), 11 September, 1998 (11. 09. 98), Claims 1 to 9 (Family: none)	1-10
X	JP, 10-106516, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24. 04. 98), Claims 3, 4 ; column 4, line 40 to column 5, line 28 (Family: none)	1-10
X	JP, 4-58455, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 25 February, 1992 (25. 02. 92), Claim 1 ; page 2, upper right column, lines 7 to 11 (Family: none)	1-10
Y	JP, 1-197963, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 9 August, 1989 (09. 08. 89), Claims 1, 2 ; page 2, lower left column, line 6 to lower right column, line 3 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
6 October, 1998 (06. 10. 98)Date of mailing of the international search report  
20 October, 1998 (20. 10. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02853

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 61-74257, A (FDK Corp.), 16 April, 1986 (16. 04. 86), Claims 1 to 3 ; page 2, lower left column, lines 6 to 16 (Family: none)	1-10
A	JP, 6-231749, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 19 August, 1994 (19. 08. 94) (Family: none)	1-10
A	JP, 5-74493, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26. 03. 93) (Family: none)	1-10
A	JP, 9-213305, A (Sony Corp.), 15 August, 1997 (15. 08. 97) (Family: none)	3, 4
A	JP, 8-306354, A (Toray Industries, Inc.), 22 November, 1996 (22. 11. 96) (Family: none)	3, 4



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02853

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> H 01 M 4/62, H 01 M 4/02, H 01 M 10/40, H 01 M 2/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> H 01 M 4/62, H 01 M 4/02, H 01 M 10/40, H 01 M 2/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P, 10-241665, A (三菱電機株式会社), 11. 9月 1998 (11. 09. 98), 請求項1-9 (ファミリーなし)	1-10
X	J P, 10-106516, A (旭化成工業株式会社), 24. 4 月. 1998 (24. 04. 98), 請求項3-4, 第4欄第40 行-第5欄第28行 (ファミリーなし)	1-10
X	J P, 4-58455, A (湯浅電池株式会社), 25. 2月. 1 992 (25. 02. 92), 請求項1, 第2頁右上欄第7-11 行 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 10. 98

国際調査報告の発送日

20.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

印

4 K 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 1-197963, A (松下電器産業株式会社), 9. 8月. 1989 (09. 08. 89), 請求項1-2, 第2頁左下欄第 6行-右下欄第3行 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 61-74257, A (富士電気化学株式会社), 16. 4 月. 1986 (16. 04. 86), 請求項1-3, 第2頁左下欄 第6-16行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 6-231749, A (日本電池株式会社), 19. 8月. 1994 (19. 08. 94) (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 5-74493, A (旭化成工業株式会社), 26. 3月. 1993 (26. 03. 93) (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 9-213305, A (ソニー株式会社), 15. 8月. 1 997 (15. 08. 97) (ファミリーなし)	3, 4
A	J P, 8-306354, A (東レ株式会社), 22. 11月. 1 996 (22. 11. 96) (ファミリーなし)	3, 4